

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003249
 (43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl. C08F287/00
 C08L 25/12
 C08L 51/06
 C08L 55/02

(21)Application number : 06-164559 (71)Applicant : KURARAY CO LTD
 (22)Date of filing : 23.06.1994 (72)Inventor : OTAKE TOMIAKI
 ISHIURA KAZUNARI
 TAKAMATSU HIDEO
 MURASAWA MASAMITSU

(54) THERMOPLASTIC RESIN AND COMPOSITION THEREOF

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin improved in chemical resistance, impact resistance, surface gloss, and vibration-damping properties by grafting a specific monomer mixture onto a block copolymer comprising an aromatic vinyl polymer and a conjugated diene polymer.
CONSTITUTION: A thermoplastic resin is obtained by grafting 95 to 20wt.% monomer mixture (B) onto 5 to 80wt.% block copolymer (A). The copolymer (A) has a number-average molecular weight of 20,000 to 300,000 and comprises 10 to 60wt.% of aromatic vinyl polymer block (a) and conjugated diene polymer block (b) of which the peak temperature of the primary dispersion of tan δ is in the range of -25 to 40°C. The mixture (B) comprises 5 to 95wt.% aromatic vinyl monomer and 95 to 5wt.% one or more kinds of monomer selected from among vinyl cyanide monomers, (meth)acrylic acid monomers and maleimide monomers. The graft ratio is 20 to 80% and the size of the dispersed particles is 0.1 to 1 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3249

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 287/00	MQX			
C 0 8 L 25/12	L D W			
51/06	L L E			
55/02	L M E			

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-164559

(22) 出願日 平成6年(1994)6月23日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 大竹 富明

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(72) 発明者 石浦 一成

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
社クラレ内

(72) 発明者 高松 秀雄

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂及びその組成物

(57) 【要約】

【構成】 芳香族ビニル重合体と共役ジエン重合体からなり、 $\tan \delta$ の主分散のピークが $-25 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲にあるブロック共重合体と芳香族ビニル系単量体及びシアン化ビニル系、(メタ)アクリル酸誘導体、及びマレイミド系のうち1種あるいは2種以上の単量体とをグラフト共重合させて得られる特定のグラフト構造を有する熱可塑性樹脂及び熱可塑性樹脂組成物である。

【効果】 優れた耐薬品性、表面光沢、耐衝撃性を有し、かつ制振性能に極めて優れ、またこれらの特性のバランスが良好な、極めて優れた熱可塑性樹脂及びその組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ビニル系重合体ブロック(A)及び共役ジエン系重合体ブロック(B)からなり、ブロック(A)の含有量が10～60重量%であり、ブロック(B)の $\tan \delta$ の主分散のピークが $-25 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲にある、数平均分子量が20,000～300,000のブロック共重合体(I)5～80重量%に、芳香族ビニル系単量体(a)5～95重量%及びシアン化ビニル系、(メタ)アクリル酸系及びマレイミド系の1種あるいは2種以上の単量体(b)95～5重量%からなる単量体混合物(II)95～20重量%をグラフト共重合させ、そのグラフト率が20～80%で、分散粒子径が0.1～1 μm である熱可塑性樹脂。

【請求項2】 共役ジエン系重合体における共役ジエンがイソプレンである、請求項1に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項3】 請求項1に記載の熱可塑性樹脂5～95重量%と他の熱可塑性樹脂95～5重量%とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 他の熱可塑性樹脂が芳香族ビニル系単量体5～95重量%とシアン化ビニル系単量体95～5重量%からなる共重合体である請求項3に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 他の熱可塑性樹脂がABS樹脂、AES樹脂、ポリカーボネート又はポリ塩化ビニルである請求項3に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、優れた耐薬品性、表面光沢、耐衝撃性を有し、かつ制振性能に優れた熱可塑性樹脂及びその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ABS樹脂は、自動車用部品、電化製品、事務機器など幅広く採用されている。しかし、自動車用途に対して、騒音、振動問題、自動車内部における低振動、低騒音化などの要求があり、電化製品においても、冷蔵庫、洗濯機、掃除機などの低振動、低騒音化、また事務機器においても、複写機、プリンターなどの低振動化、低騒音化などの要求がある。

【0003】このような問題点を解決せんとして、シアン化ビニル化合物-芳香族ビニル化合物共重合体、オレフィン系樹脂、及び芳香族ビニル化合物を主体とした重合体ブロックとイソプレンまたはイソプレン及びブタジエンを主体としたビニル結合量40%以上で、 0°C 以上に $\tan \delta$ の主分散のピークを有する重合体ブロックとからなるブロック共重合体を溶融混練した熱可塑性樹脂組成物が提案(特開平5-279543号公報)されているが、ABS樹脂に比して、制振性は改良されているものの、剛性、耐衝撃性、及び表面光沢などの性能が不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、制振性に優れ、かつ耐薬品性、耐衝撃性及び表面光沢などの性能に優れた熱可塑性樹脂を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の点に関し鋭意検討した結果、本発明に到達するに至った。

すなわち本発明は、芳香族ビニル系重合体ブロック

(A)及び共役ジエン系重合体ブロック(B)からなり、ブロック(A)の含有量が10～60重量%であり、ブロック(B)の $\tan \delta$ の主分散のピークが $-25 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲にある、数平均分子量が20,000～300,000のブロック共重合体(I)5～80重量%に、芳香族ビニル系単量体(a)5～95重量%及びシアン化ビニル系、(メタ)アクリル酸系及びマレイミド系の1種あるいは2種以上の単量体(b)95～5重量%からなる単量体混合物(II)95～20重量%をグラフト共重合させ、そのグラフト率が20～80%で、分散粒子径が0.1～1 μm である熱可塑性樹脂及びそれと他の熱可塑性樹脂との組成物に関する。

【0006】以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0007】本発明におけるブロック共重合体(I)のブロック(A)成分は、芳香族ビニル系単量体よりなる。用いられる芳香族ビニル系単量体の具体例は、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等が挙げられるが、その1種以上を用いることが必要である。それらのうち最も好ましいのはスチレンである。

【0008】またブロック(B)成分は共役ジエン系単量体よりなる。用いられる共役ジエン系単量体の具体例として、イソプレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチル-3-エチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,3-ヘキサジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、3-メチル-1,3-ヘプタジエン、1,3-オクタジエン、シクロペンタジエン、クロロプレン、及びミルセン等が挙げられるが、その1種あるいは2種以上で用いられる。それらのうち好ましくは、イソプレンあるいはイソプレン-ブタジエンである。2種以上を用いる場合の形態としてはランダム、ブロック、テーパーのいずれでも良い。

【0009】また、ブロック共重合体(I)は、粘弾性測定により得られる $\tan \delta$ (損失正接)の主分散のピークの温度が $-25 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲にあることが必要である。 -25°C よりも低い温度にしかピークがない場合には通常の温度領域で十分な制振性能が得られず、逆に

40℃よりも高い温度にしかピークがない場合には通常の温度領域で十分な制振性能が得られず、得られる該熱可塑性樹脂の耐衝撃性も不十分であり好ましくない。

【0010】また、ブロック共重合体(I)におけるブロック(A)の割合は、10~60重量%の範囲にあることが必要である。この割合が10%より小さいと得られる熱可塑性樹脂の剛性が不十分となり、逆に60%を超えると得られる熱可塑性樹脂の耐衝撃性が不十分となる。

【0011】さらにブロック共重合体(I)の数平均分子量は、20,000~300,000の範囲にあることが必要である。分子量が20,000より小さい場合には得られる熱可塑性樹脂の機械的性質が不十分であり、300,000を超えると、得られる熱可塑性樹脂の成形加工性が悪化する。

【0012】また、ブロック共重合体(I)は、A-(B-A)_nまたは(A-B)_nで示されるブロック形態のものが好適に用いられる。ここで、nは1以上の整数である。このうち、A-B-Aの形態のものが最も好ましい。

【0013】本発明においてブロック共重合体(I)は次の種々の方法により製造される。

【0014】すなわち、(イ)アルキルリチウム化合物を開始剤として芳香族ビニル系単量体を、続いて共役ジエン系単量体を逐次重合させる方法、(ロ)芳香族ビニル系単量体続いて共役ジエン系単量体を重合し、これをカップリング剤によりカップリングする方法、あるいは(ハ)ジリチウム化合物を開始剤として共役ジエン系単量体、続いて芳香族ビニル系単量体を逐次重合させる方法などが挙げられる。

【0015】それらの方法において、アルキルリチウム化合物の例としては、アルキル残基の炭素数が1~10のアルキル化合物が挙げられるが、特にメチルリチウム、エチルリチウム、ベンチルリチウム、ブチルリチウムが好ましい。カップリング剤としてはジクロロメタン、ジブロムメタン、ジクロロエタン、ジブロムエタン、ジブロムベンゼン等が用いられる。ジリチウム化合物の例としてはナフタレンジリチウム、ジチオヘキシルベンゼン等が挙げられる。またその使用量は求める分子量により決定されるが、重合に用いられる全単量体100重量部に対し、概ね開始剤0.01~0.2重量部、カップリング剤を用いる場合には0.04~0.8重量部程度の範囲で用いられる。

【0016】ブロック共重合体(I)のtanδ(損失正接)の主分散のピークの温度が-25~40℃であるためには、重合添加剤としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメ

チルエチレンジアミン(TMEDA)、N-メチルモルホリン等のアミン系化合物などを用いるとよい。

【0017】重合の際には制御を容易にするために溶媒を使用するのが好ましい。溶媒としては重合開始剤に対して不活性な有機溶媒が用いられる。特に炭素数が6~12の脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素が好ましく用いられる。その例としてはヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン等が挙げられる。

【0018】重合はいずれの重合法による場合にも0~80℃の温度範囲で、0.5~50時間の範囲で行われる。

【0019】本発明の熱可塑性樹脂は、ブロック共重合体(I)5~80重量%と単量体混合物(II)95~20重量%とのグラフト共重合体であり、ブロック共重合体(I)は5~80重量%、単量体混合物(II)は95~20重量%の範囲にあることが必要である。ブロック共重合体(I)が5重量%より少ないと耐衝撃性が不十分となり、80重量%より多いと剛性が不十分となる。

【0020】また、単量体混合物(II)は芳香族ビニル系単量体(a)5~95重量%及びシアン化ビニル系、(メタ)アクリル酸系及びマレイミド系の1種あるいは2種以上の単量体(b)95~5重量%からなり、芳香族ビニル系単量体(a)は5~95重量%の範囲、シアン化ビニル系、(メタ)アクリル酸系及びマレイミド系のうち1種あるいは2種以上の単量体(b)は95~5重量%の範囲で用いられることが必要である。芳香族ビニル系単量体(a)が5重量%より少ないと成形加工性が悪化し、また95重量%より多いと耐薬品性、硬度、及び耐熱性が不十分となる。

【0021】芳香族ビニル系単量体(a)としては、スチレン、α-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、ハロゲン化スチレン等が挙げられ、これらはその1種あるいは2種以上が用いられる。それらのうちで好ましくは、スチレン、α-メチルスチレンあるいはスチレンを50重量%以上含んだものである。

【0022】単量体(b)の一つであるシアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等があげられるが、好ましくはアクリロニトリルである。

【0023】また(メタ)アクリル酸系単量体としては、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジル

アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、メタクリルアミド等が挙げられるが、好ましくは、メチルメタクリレートである。

【0024】さらにマレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(P-ブロモフェニル)マレイミド、N-(P-クロロフェニル)マレイミド等が挙げられるが、好ましくは、N-フェニルマレイミドである。

【0025】ブロック共重合体(I)に、単量体混合物(II)をグラフト共重合させるが、そのグラフト率は、20~80%の範囲であることが必要であり、それが20%より低いと衝撃強度が不十分であり、80%より高いと弾性率の低下及び熱変形温度の低下をもたらす。

【0026】該熱可塑性樹脂の分散粒子径は、0.1~1 μ mの範囲であることが必要であり、それが0.1 μ mより小さいと衝撃強度が不十分であり、1 μ mより大きいと成形物の表面光沢が悪化する。

【0027】本発明の熱可塑性樹脂の製造は、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法またはこれらの組み合わせにより公知の方法で行われる。

【0028】例として乳化重合法では、ブロック共重合体(I)5~80重量%を芳香族ビニル系単量体(a)5~95重量%及びシアン化ビニル系、(メタ)アクリル酸誘導体、及びマレイミド系のうち1種あるいは2種以上の単量体(b)95~5重量%からなる単量体混合物(II)95~20重量%に溶解し、乳化グラフト共重合させる。

【0029】単量体混合物(II)へ必要に応じて、溶剤としてベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等を使用することが可能である。

【0030】重合方法としては、ブロック共重合体(I)を単量体混合物(II)に溶解し、水、乳化剤、ラジカル重合開始剤等の成分を、(い)重合開始時に全量を添加する、(ろ)2回以上に分割して添加する、(は)全量あるいは一部を一定速度で連続的に添加す

る、等の方法が用いられる。

【0031】乳化剤としては、ロジン酸カリウム等のロジン酸塩、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、及びステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸のアルカリ金属塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルアリルスルホン酸等が挙げられ、これらは、1種ないし2種以上で用いられる。好ましくは、ロジン酸カリウムあるいはオレイン酸カリウムである。

【0032】またラジカル重合開始剤としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメタンハイドロパーオキシド等の有機ハイドロパーオキシド類と硫酸第一鉄、ピロリン酸ナトリウム及びデキストロースとのデキストロース処方、及び硫酸第一鉄、エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム、及びナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートとのスルホキシレート処方などで代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系あるいは過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物質が使用される。

【0033】分子量調節剤としては α -ドデシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール等のメルカプタン類、あるいは、ターピノーレン、ジペンテン、 α -テルピネン及び少量の他の環状テルペン類よりなるテルペン混合物やクロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0034】本発明の熱可塑性樹脂は、他の熱可塑性樹脂との組成物として使用することができる。その際他の熱可塑性樹脂は一般によく知られているものであり、具体例としてはポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ハイインパクトポリスチレン、ポリウレタン、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。組成物の割合は熱可塑性樹脂5~95重量%、他の熱可塑性樹脂95~5重量%であるのが好ましい。また他の熱可塑性樹脂として、芳香族ビニル系単量体5~95重量%とシアン化ビニル系単量体95~5重量%からなる共重合体を用いることもよい。その時、芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、ハロゲン化スチレン等が挙げられ、好ましくはスチレンあるいは α -メチルスチレンである。またシアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等があげられるが、好ましくはアクリロニトリルである。

【0035】さらに、他の熱可塑性樹脂としてABS樹脂、AES樹脂、ポリカーボネートまたはポリ塩化ビニ

ル等を用いることもできる。

【0036】本発明の熱可塑性樹脂及びその組成物は、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、公知の各種添加剤、例えばゴム、滑剤、酸化防止剤、可塑剤、光安定剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤などを添加しても良い。さらに、ガラス繊維等の繊維補強剤や無機充填剤等のフィラーを充填させても良い。該ゴムとしては、例えばSEPS、SEBS、SIS等のスチレン系TPE、及びIR、EPR、EPDM等のゴム等が、該滑剤としては、例えばステアリン酸、ベヘニン酸、ステアロアミド酸、メチレンビスステアロアミド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、パラフィンワックス、ケトンワックス、オクチルアルコール、硬化油等が、該酸化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ステアリン-β-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート等のフェノール系、N, N-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン等のアミン系が、該可塑剤としては、例えばミネラルオイルやポリエチレングリコール等が、該光安定剤としては、例えばp-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が、該着色剤としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、その他の無機、有機顔料が、該帯電防止剤としては、例えばステアロアミドプロピルジメチル-β-ヒドロキシエチルアンモニウムニトレート等が用いられる。また、該難燃剤としては、例えばテトラプロモビスフェノールA、デカプロモジフェニルオキシド、臭素化ポリカーボネート等の有機ハロゲン系難燃剤と酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ほう酸亜鉛、トリクレジルホスフェート等の非ハロゲン系難燃剤が挙げられる。

【0037】本発明の熱可塑性樹脂及びその組成物は、冷蔵庫、洗濯機、掃除機などのシャーシ、複写機、プリンターなどのハウジング、スピーカー部品などに有効に使用される。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の各測定値は以下の評価法に従った。

【0039】数平均分子量は、GPC法により求めた。

【0040】スチレン重合体ブロック含有量は、699 cm⁻¹のフェニル基の吸収に基づいた赤外法による検量線から求めた。

【0041】tan δの値及び主分散のピーク温度は、レオバイロン（オリエンテック社製）により粘弾性スペクトルを測定することにより求めた。

【0042】グラフト率は、該熱可塑性樹脂の一定量

(x)をアセトンを用いてソクスレー抽出により可溶分(y)と不溶分(z)に分離し、エラストマー含有率(k)として次式で算出した。

【0043】

グラフト率 = $(z - kx) / kx \times 100 (\%)$

分散粒子径は、電子顕微鏡を用いて測定した。平均粒子径は、数平均に拠った。引張り強度は、ASTM D 638に準じた。

【0044】曲げ弾性率は、ASTM D 790に準じた。

【0045】アイゾット衝撃強度は、ASTM D 256（ノッチ付、23℃）に準じた。制振性能を示す損失係数(η)は、長さ100mm×幅10mm×厚さ3mmの試験片に、加振器により振動を与え、試験片の共振の度合いを測定するという共振法によった。なお、測定周波数は500Hz、測定温度は25℃とした。

【0046】表面光沢は、ASTM D 638のダンベル試験片ゲート部とエンド部の光沢値の平均値を求め、90%以上を○、90%未満を×とした。光源の入射角は60度とした。

【0047】耐薬品性は、成形品をJIS 6号灯油に浸漬し、50℃で1時間放置後の異常の有無を判定した。異常が認められないものを○を、クラック発生、白化などの異常が認められたものを×とした。

【0048】参考例1（ブロック共重合体(I-1)の調製)

乾燥した窒素で置換した耐圧反応器中で、シクロヘキサン、n-ブチルリチウム、TMEDAを添加した後、スチレン単量体、イソブレン単量体、スチレン単量体の順に添加して重合し、A-B-A型のブロック共重合体(I-1)を得た。得られた(I-1)は、スチレン重合体ブロックの含有量が20重量%、tan δの主分散のピーク温度が15℃、数平均分子量が73,000であった。

【0049】参考例2（ブロック共重合体(I-2)の調製)

TMEDAのかわりにジエチルエーテルを用いること以外は参考例1と同様の方法でブロック共重合体(I-2)を得た。得られた(I-2)は、スチレン重合体ブロックの含有量が22重量%、tan δの主分散のピーク温度が15℃、数平均分子量が79,000であった。

【0050】参考例3（共重合体(I-3)の調製)

TMEDAを用いないこと以外は参考例1と同様の方法でブロック共重合体(I-3)を得た。得られた(I-3)は、スチレン重合体ブロックの含有量が23重量%、tan δの主分散のピーク温度が-53℃、数平均分子量が77,000であった。

【0051】実施例1

ブロック共重合体(I-1)30重量部をスチレン5

2. 5重量部とアクリロニトリル17.5重量部の混合物(70重量部)に溶解し、蒸留水150重量部、ロジン酸カリウム3重量部、硫酸第一鉄0.05重量部、デキストロース0.5重量部、ピロリン酸ナトリウム0.4重量部、n-ドデシルメルカプタン0.25部添加し、ホモキサーで攪拌し乳化させた。この乳液を乾燥した窒素で置換した耐圧反応器中で80℃まで昇温し、蒸留水75重量部、ロジン酸カリウム1.5重量部、及びクメンハイドロパーオキシド0.3重量部を一定速度で添加し、100℃で3時間反応を行った。硫酸水溶液を用いて凝固させ、水洗、脱水乾燥により熱可塑性樹脂(III-1)を得た。(III-1)を押出機によりペレット化した後、射出成形機により試験片を作成し諸物性を測定した。結果を表1に示す。

【0052】実施例2

ブロック共重合体(I-1)をブロック共重合体(I-2)に置き換えた以外実施例1と同様の方法で熱可塑性樹脂(III-2)を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表1に示す。

10

*

表1

	実施例1 III-1	実施例2 III-2	比較例1 IV-1	実施例3 III-3	比較例2 IV-2
ブロック共重合体 I-1 (重量部) I-2 I-3	30	30	30	30	30
$\tan \delta$ の主分散 のピーク温度(℃) 重量部	15	1.5	-53	15	-53
スチレン アクリロニトリル メチルメタクリレート	52.5 17.5	52.5 17.5	52.5 17.5	52.5 17.5	52.5 17.5
グラフト率(%)	46	35	7	39	4
数平均分散粒子径(μm)	0.3	0.3	2.5	0.3	3.3
制振性能(η)	0.13	0.095	0.023	0.12	0.022
引張り強度(kg/cm^2)	430	420	380	440	390
曲げ弾性率(kg/cm^2)	18000	18000	15000	21000	17000
アイゾット衝撃強度 ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	17	18	8	16	6
光沢	○	○	×	○	×
耐薬品性	○	○	×	○	×

【0057】表1に示す結果から明らかなように、実施例1~3は、 $\tan \delta$ の主分散のピーク温度が-5~40℃の範囲内のブロック共重合体を用いた熱可塑性樹脂であり、グラフト率が20~80%の範囲内、かつ分散粒子径が0.1~1 μm の範囲内となり、優れた耐薬品性、表面光沢、耐衝撃性を有し、かつ制振性能に極めて優れている。一方、比較例1及び比較例2は、 $\tan \delta$ の主分散のピーク温度が-5~40℃の範囲外のブロック共重合体を用いた熱可塑性樹脂であり、グラフト率が20~80%の範囲外、さらに分散粒子径が0.1~1 μm の範囲外となり、耐薬品性及び表面光沢が悪く、かつ耐衝撃性及び制振性能が不十分である。

【0058】実施例4

熱可塑性樹脂(III-1)30重量部とABS樹脂(住友ダウ社製、GA-501)70重量部とを2軸押出機により混練しペレット化して熱可塑性樹脂組成物を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表2に示す。 ※50

*【0053】実施例3

実施例1のアクリロニトリルをメチルメタクリレートに置き換えた以外実施例1と同様の方法で熱可塑性樹脂(III-3)を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表1に示す。

【0054】比較例1

ブロック共重合体(I-1)を(I-3)に置き換えた以外は実施例1と同様の方法で熱可塑性樹脂(IV-1)を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表1に示す。

【0055】比較例2

実施例1のブロック共重合体(I-1)を(I-3)に置き換え、アクリロニトリルをメチルメタクリレートに置き換えた以外実施例1と同様の方法で熱可塑性樹脂(IV-2)を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表1に示す。

【0056】

【表1】

※【0059】実施例5

熱可塑性樹脂(III-1)70重量部とAS樹脂(三菱モンサント社製、SAN-C)30重量部とを2軸押出機により混練しペレット化し熱可塑性樹脂組成物を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表2に示す。

【0060】実施例6

熱可塑性樹脂(III-2)40重量部とポリカーボネート(住友ダウ社製、300-22)60重量部とを2軸押出機により混練しペレット化し熱可塑性樹脂組成物を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表2に示す。

【0061】実施例7熱可塑性樹脂(III-3)60重量部とポリ塩化ビニル(鐘淵化学工業社製、S-1008)40重量部とを2軸押出機により混練しペレット化し熱可塑性樹脂組成物を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表2に示す。

【0062】比較例3

ブロック共重合体(I-1)30重量部とABS樹脂

11

(住友ダウ社製、GA-501)70重量部とを2軸押出機により混練しペレット化し熱可塑性樹脂組成物を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表2に示す。

【0063】比較例4

熱可塑性樹脂(IV-1)70重量部とAS樹脂(三菱モンサント社製、SAN-C)30重量部とを2軸押出機により混練しペレット化し熱可塑性樹脂組成物を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表2に示す。

【0064】比較例5

熱可塑性樹脂(IV-1)40重量部とポリカーボネート(住友ダウ社製、300-22)60重量部とを2軸押出機により混練しペレット化し熱可塑性樹脂組成物を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表2に示す。

【0065】比較例6

*

表2

	実施例4	比較例3	実施例5	比較例4	実施例6	比較例5	比較例6	実施例7	比較例7
熱可塑性樹脂 (重量部)	30		70		40			60	
III-1									
III-2									
III-3									
IV-1				70		40			60
IV-2									
ブレンドポリマー (重量部)		30	30	30					
I-1									
AS樹脂									
ABS樹脂	70	70			60	60	40		
ポリカーボネート							60		
ポリ塩化ビニル								40	40
数平均分散粒子径(μm)	0.3	20	0.3	5.0	0.3	1.0	0.2	0.3	7.5
制振性能(γ)	0.051	0.050	0.095	0.012	0.050	0.011	0.010	0.082	0.013
引張り強度(Kg/cm ²)	450	330	490	430	650	630	650	450	430
曲げ弾性率(Kg/cm ²)	22000	9500	25000	23000	25000	23000	27000	23000	22000
アイソット衝撃強度 (Kg·cm/cm)	21	7	10	3	70	14	68	38	12
光沢	○	×	○	×	○	×	○	○	×
耐薬品性	○	×	○	○	○	×	○	○	○

【0068】表2に示す結果から明らかなように、実施例4～7は、実施例1～3の熱可塑性樹脂を用いた組成物であり、優れた耐薬品性、表面光沢、耐衝撃性を有し、かつ制振性能に極めて優れている。一方、比較例3は、制振性能は十分であるが、耐衝撃性、表面光沢、及び耐薬品性が不十分である。比較例4は、制振性能、耐衝撃性、及び表面光沢が不十分である。比較例5は、制振性能、表面光沢、及び耐薬品性が不十分である。比較例6は、制振性能が不十分である。比較例7は、制振性能、耐衝撃性、及び表面光沢が不十分である。

【0069】以上より、本発明の熱可塑性樹脂及びその※40

*ABS樹脂(住友ダウ社製、GA-501)40重量部とポリカーボネート(住友ダウ社製、300-22)60重量部とを2軸押出機により混練しペレット化し熱可塑性樹脂組成物を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表2に示す。

【0066】比較例7

熱可塑性樹脂(IV-2)60重量部とポリ塩化ビニル(鐘淵化学工業社製、S-1008)40重量部とを2軸押出機により混練しペレット化し熱可塑性樹脂組成物を得た。実施例1と同様に測定した諸物性を表2に示す。

【0067】

【表2】

30※組成物は、優れた耐薬品性、表面光沢、耐衝撃性を有し、かつ制振性能に極めて優れ、またこれらの特性のバランスが良好な、極めて優れた特性を有することが明らかである。

【0070】

【発明の効果】以上、詳述した通り、本発明の熱可塑性樹脂及びその組成物は、優れた耐薬品性、表面光沢、耐衝撃性を有し、かつ制振性能に極めて優れ、またこれらの特性のバランスが良好な、極めて優れた熱可塑性樹脂及びその組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 村沢 政実
東京都中央区日本橋2丁目3番10号 株式会社クラレ内